

PENGUNAAN ANTIOKSIDAN SEBAGAI UPAYA UNTUK MENGHAMBAT PROSES OKSIDASI BIOETANOL DARI SINGKONG KARET (*Manihot glaziovii*)**THE USE OF ANTIOXIDANT AS AN EFFORT TO INCREASE BIOETHANOL OXIDATION PROCESS FROM RUBBER CASSAVA (*Manihot glaziovii*)**

Agnesya Dias Andana, Siti Tjahjani, dan Amaria*

*Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
State University of Surabaya*

Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

**Corresponding author, email : amaria@unesa.ac.id*

Abstrak. Telah dilakukan penelitian mengenai penggunaan antioksidan sebagai upaya menghambat proses oksidasi bioetanol singkong karet (*Manihot glaziovii*). Bioetanol bersifat mudah menguap, dapat bercampur dengan air, dan mengalami oksidasi. Proses oksidasi bioetanol mengakibatkan etanol berubah menjadi aldehid, dan oksidasi lebih lanjut akan berubah menjadi asam karboksilat. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh konsentrasi antioksidan Tersier Butil Hidroksi Quinolin (TBHQ) terhadap kadar dan pH bioetanol hasil sintesis. Penelitian dilakukan melalui tiga tahap yaitu 1) pembuatan bioetanol dari singkong karet 2) penambahan antioksidan TBHQ dengan konsentrasi 0%; 0,03%; 0,05%; 0,07%; dan 0,1% ke dalam bioetanol hasil sintesis, dan 3) analisis data kadar bioetanol dengan uji *Kruskall-Wallis*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa 1) kadar etanol hasil sintesis sebesar 47% dan pH etanol hasil sintesis sebesar 6,51 2) bioetanol hasil sintesis yang tidak ditambah antioksidan TBHQ mengalami penurunan kadar menjadi 37% dan penurunan pH menjadi 5,38, sedangkan kadar bioetanol hasil sintesis yang ditambah antioksidan TBHQ sebanyak 0,03%; 0,05%; 0,07%; 0,1% berturut-turut mengalami penurunan kadar menjadi 45%; 45%; 46,5%; 46% serta penurunan pH menjadi 6,48; 6,46; 6,45; 6,41 dan 3) hasil uji *Kruskall-Wallis* menyatakan bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan pada berbagai variasi kadar antioksidan TBHQ. Bioetanol hasil sintesis dapat disimpan dengan penambahan antioksidan TBHQ dengan kadar 0,03%.

Kata kunci: Bioetanol, oksidasi, antioksidan

Abstract. Research on the use of antioxidants as an effort to inhibit the oxidation of bioethanol rubber cassava (*Manihot glaziovii*). Bioethanol is volatile, can mix with water, and undergo oxidation. The bioethanol oxidation process causes ethanol to turn into aldehydes, and further oxidation will turn into carboxylic acids. The purpose of this study was to determine the effect of the Tertiary Buthyl Hidroxoy Quinolin (TBHQ) on the levels and pH of the bioethanol produced from the synthesis. The research was carried out in three stages, namely 1) the manufacture of bioethanol from rubber cassava 2) the addition of antioxidant TBHQ with a concentration of 0%; 0.03%; 0.05%; 0.07%; and 0.1% into the synthesized bioethanol, and 3) analysis of bioethanol content data with the *Kruskall-Wallis* test. The results showed that 1) the ethanol content of the synthesis product was 47% and the pH of the ethanol synthesis result was 6.51 2) the bioethanol results of the synthesis which were not added by the antioxidant TBHQ had decreased levels to 37% and the pH decreased to 5.38, while the bioethanol level results synthesis which is added by antioxidant TBHQ as much as 0.03%; 0.05%; 0.07%; 0.1% decreased in a row to 45%; 45%; 46.5%; 46% and decreased pH to 6.48; 6.46; 6.45; 6.41 and 3) *Kruskall-Wallis* test results state that there is no significant difference in the various variations of the TBHQ antioxidant levels. The synthesized bioethanol can be stored with the addition of antioxidant TBHQ at 0.03%

Keywords: bioethanol, oxidation, antioxidant

PENDAHULUAN

Bioetanol merupakan salah satu sumber energi alternatif yang berpotensi sebagai *biofuel* untuk menggantikan bahan bakar fosil dan bersifat ramah lingkungan. Menurut organisasi kesehatan dunia (WHO) pada tahun 2017, kontribusi gas buang kendaraan bermotor mencapai 60-70% dari sumber polusi udara. Gas buang yang berasal dari penggunaan bahan bakar premium dapat dikurangi dengan menggunakan bioetanol sebagai campuran di dalamnya. Campuran bioetanol 10% dalam bahan bakar premium mampu menurunkan emisi karbon monoksida hingga 25-30%. Hal ini membuat bioetanol memiliki nilai fungsi yang lebih dibanding dengan bahan bakar premium, sehingga keberadaannya perlu diperhatikan [1].

Bioetanol dibuat melalui proses fermentasi dari bahan baku tumbuhan yang mengandung karbohidrat, gula, pati atau selulosa. Salah satu tumbuhan yang banyak mengandung karbohidrat adalah singkong karet, yaitu sebesar 98,4674%. Selain memiliki kadar karbohidrat yang tinggi, selama ini singkong karet juga masih belum banyak dimanfaatkan oleh masyarakat karena memiliki kandungan HCN di dalamnya. Singkong karet dapat tumbuh di lahan yang kurang subur dan masa panennya tidak tergantung pada musim, sehingga ketersediaan singkong karet cukup aman untuk digunakan sebagai bahan baku bioetanol [2].

Sintesis bioetanol dilakukan melalui 4 tahap yaitu pembuatan tepung pati, hidrolisis pati, fermentasi glukosa, dan distilasi. Tahap hidrolisis pati dilakukan menggunakan H_2SO_4 dan tahap fermentasi glukosa dilakukan menggunakan *Saccharomyces cerevisiae*. Pemilihan *Saccharomyces cerevisiae* ini didasarkan pada kemampuannya dalam proses sintesis bioetanol. *Saccharomyces cerevisiae* menghasilkan 2 enzim yaitu *zimase* dan *invertase*. Fungsi enzim *invertase* adalah untuk memecah pati menjadi glukosa dan enzim *zimase* mengubah glukosa menjadi etanol dengan tahap fermentasi [3].

Tahap fermentasi dilakukan selama 168 jam. Waktu fermentasi yang optimum untuk menghasilkan etanol adalah 168 jam dengan massa ragi sebanyak 15 gram dengan kadar etanol sebesar 94%. Pada tahap pemurnian digunakan metode distilasi pada suhu 78°C. Tahap distilasi ini bertujuan untuk memisahkan etanol dengan air berdasarkan titik didihnya [2].

Umumnya, bioetanol memiliki sifat mudah menguap, tidak berwarna, dapat bercampur dengan air, dan dapat mengalami oksidasi. Pada proses sintesis etanol, kadar etanol tinggi yang diperoleh dari proses fermentasi menyebabkan tumbuhnya bakteri *Acetobacter* yang tidak terduga, yang dapat mengubah etanol menjadi asam asetat. Selain itu, O^* yang menyerang etanol dapat menyebabkan terputusnya atom H pada C alfa, sehingga O^* berikatan dengan atom C alfa dan menyebabkan struktur tersebut tidak stabil. Ketidakstabilan tersebut menyebabkan molekul etanol akan melepaskan gugus H_2O dan membentuk aldehid. Aldehid dapat teroksidasi lebih lanjut menghasilkan asam karboksilat [4].

Proses oksidasi etanol dapat dihambat menggunakan antioksidan. Antioksidan merupakan senyawa yang dapat menghambat reaksi oksidasi. Antioksidan dibagi menjadi dua kategori yaitu antioksidan primer dan antioksidan sekunder. Antioksidan primer merupakan substansi yang dapat berperan sebagai akseptor radikal bebas sehingga dapat menghambat proses oksidasi [5]. Berdasarkan Material Safety Data Sheet, jenis antioksidan TBHQ merupakan agen pereduksi yang kuat sehingga bersifat lebih mudah teroksidasi dibandingkan dengan etanol. Antioksidan tersebut juga memiliki konfigurasi fenol di dalam strukturnya. Struktur tersebut membuat antioksidan TBHQ memiliki kecenderungan melepaskan proton H untuk diberikan pada rantai reaksi radikal dan memungkinkan reaksi radikal stabil kembali [6].

Kadar antioksidan TBHQ yang optimum untuk ketahanan oksidasi biodiesel jarak pagar adalah sebesar 0,1% dalam menghambat proses oksidasi. Akan tetapi, antioksidan sendiri merupakan agen yang dapat menghambat proses oksidasi walau dengan konsentrasi yang kecil [7].

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi antioksidan TBHQ dalam menghambat proses oksidasi bioetanol hasil sintesis.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia 1000 ml, gelas kimia 500 mL, gelas ukur 10 ml, labu ukur 100 ml, alkoholmeter, pH meter, termometer, *magnetic stirrer*, oven, *evaporator*, neraca analitik, spatula, kertas saring, corong, *aluminium foil*, baskom, dan botol.

Bahan

Singkong karet (*Manihot glaziovii*), akuades, mikroorganisme *Saccharomyces cerevisiae*, antioksidan TBHQ

PROSEDUR PENELITIAN

a. Pembuatan Tepung Pati

Singkong karet dikupas dan dicuci hingga bersih. Singkong yang telah bersih dipotong-potong menjadi berukuran kecil. Singkong karet ditambah air dan dihaluskan. Singkong karet yang telah halus diperas menggunakan kain bersih dan dipisahkan antara residu dan filtratnya. Filtrat dimasukkan ke dalam baskom dan diendapkan selama 48 jam, kemudian didekantasi. Endapan diambil lalu dimasukkan ke dalam baskom kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari. Pati singkong karet ditimbang massanya.

b. Hidrolisis Pati

Lima puluh gram tepung pati singkong karet dan akuades (1:10) dimasukkan ke dalam gelas kimia 1000 ml dan ditambah H_2SO_4 0,15 N sebanyak 100 ml kemudian diaduk hingga homogen. Gelas kimia ditutup menggunakan aluminium foil, lalu dipanaskan pada suhu $80^\circ C$ selama 60 menit. Pati terhidrolisis didinginkan hingga suhu kamar ($25-30^\circ C$), kemudian dilakukan pemisahan antara larutan glukosa dan sisa sampel yang tidak terhidrolisis dengan penyaringan.

c. Fermentasi Glukosa

Larutan hasil hidrolisis dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan diatur pH menjadi 4-5 menggunakan larutan NaOH 0,1 M. Larutan hasil hidrolisis difermentasi menggunakan *Saccharomyces cerevisiae* sebanyak 1 gram. Tahap fermentasi dilakukan selama 168 jam

d. Pemurnian Bioetanol

Fermentan disaring dengan menggunakan *vacuum filter* dan diambil filtratnya. Filtrat didistilasi menggunakan *evaporator* dengan suhu $78^\circ C$ hingga tidak lagi menetes.

e. Penyimpanan dan Pengujian Bioetanol Hasil Sintesis

1) Penambahan antioksidan

Bioetanol yang telah sesuai standar SNI 7390:2012 dimasukkan ke dalam gelas kimia (tertutup) sebanyak 50 ml dan

ditambahkan antioksidan TBHQ sebanyak 0,03%; 0,05%; 0,07%; 0,1%. Kemudian dimasukkan ke dalam botol tertutup dan disimpan selama 21 hari kemudian dilakukan pengujian organoleptik, pH, kadar alkohol (%).

2) Tanpa antioksidan

Bioetanol yang telah sesuai standar SNI 7390:2012 dimasukkan ke dalam gelas kimia (tertutup) sebanyak 100 ml dan dimasukkan ke dalam botol tertutup dan disimpan selama 21 hari kemudian diuji tampilan, pH, kadar etanol (%).

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Pembuatan Tepung Pati

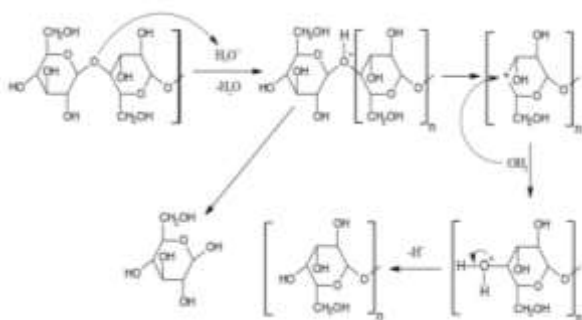
Pada proses preparasi, singkong karet dipotong-potong menjadi berukuran kecil kemudian dihaluskan. Singkong karet yang telah halus ditambah air dan diperas. Air perasan singkong karet diendapkan selama 48 jam kemudian dipisahkan antara filtrat dan residunya. Residu dikeringkan di bawah sinar matahari kemudian dihaluskan menggunakan ayakan 100 mesh. Proses pengayakan ditujukan agar ukuran pati menjadi lebih kecil dan homogen, sehingga didapatkan pati yang tidak bergerindil dan siap untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol.

Proses pembuatan tepung pati ini bertujuan agar enzim invertase yang terdapat dalam *Saccharomyces cerevisiae* memiliki akses yang lebih mudah untuk memecah polisakarida (pati) menjadi monosakarida (glukosa) yang sederhana.

b. Hidrolisis Pati

Tepung pati sebanyak 50 gram ditambah dengan akuades sebanyak 500 ml. Tahap hidrolisis pati dilakukan menggunakan 100 ml H_2SO_4 0,15 N dan pemanasan pada suhu $80^\circ C$ selama 60 menit. Asam sulfat atau H_2SO_4 memiliki ion H^+ yang berfungsi untuk memutuskan ikatan glikosida pada pati dan diubah menjadi rantai sederhana. Proses hidrolisis terjadi melalui beberapa tahapan. Ion H^+ yang berasal dari H_2SO_4 berikatan dengan atom O pada ikatan glikosida yang menghubungkan antar glukosa. Kemudian terjadi pemutusan ikatan C-O yang menghasilkan zat antara kation karbonium siklis. Kemudian kation karbonium mengadisi

molekul H_2O membentuk struktur yang stabil dan membebaskan ion H^+ [8].



Gambar 1. Mekanisme reaksi hidrolisis pati dengan bantuan katalis asam (Praputri dkk, 2018)

Proses pemanasan pada suhu 80°C selama 60 menit dilakukan untuk mempercepat proses hidrolisis. Suhu pemanasan yang digunakan dalam proses hidrolisis diatur pada angka 80°C (tidak melebihi titik didih air), agar air yang berperan sebagai zat penghidrolisis tetap berada pada fase cair sehingga reaksi antara pati dan air berjalan baik. Hasil hidrolisis dididihkan pada suhu ruang dan disaring hingga didapatkan larutan hasil hidrolisis yang siap untuk tahap fermentasi etanol.

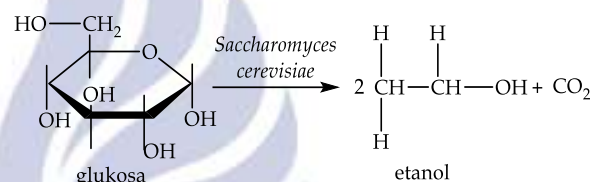
c. Fermentasi Glukosa

Larutan hasil hidrolisis dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan diukur pH-nya. Dalam proses ini dilakukan pengukuran pH dan didapatkan pH larutan sebesar 3. Larutan hasil hidrolisis ini kemudian diatur pH-nya hingga menjadi 4,5 dengan menggunakan NaOH 0,1 M. pH optimum untuk pertumbuhan khamir terjadi antar pH 4-5 sedangkan suhu optimumnya berkisar antara $25\text{--}30^\circ\text{C}$ dan maksimumnya pada $35\text{--}47^\circ\text{C}$ [9].

Pertumbuhan khamir akan terhambat jika pH dan suhu fermentasi melampaui kondisi optimumnya, sehingga di dalam penelitian ini digunakan pH 4,5 dan suhu 37°C . Larutan hasil hidrolisis ditambahkan dengan 1 gram *Saccharomyces cerevisiae*. *Saccharomyces cerevisiae* berperan dalam proses sakarifikasi dan juga fermentasi. *Saccharomyces* merupakan spesies yang dikenal dapat berperan ganda dalam fermentasi. *Saccharomyces* dapat menghasilkan enzim invertase dan zimase yang dibutuhkan dalam proses fermentasi [3].

Kadar glukosa diharapkan dapat meningkat dengan adanya enzim jenis ini karena kemampuannya dalam menghidrolisis sisa pati yang masih tersisa. Enzim zimase selanjutnya mengubah glukosa menjadi etanol dengan proses fermentasi. Proses fermentasi dilakukan dalam keadaan anaerob (tanpa oksigen) untuk menghasilkan etanol. Proses fermentasi dilakukan selama 7 hari dan diletakkan pada inkubator bersuhu 37°C , hal ini dilakukan agar proses fermentasi berjalan maksimal sesuai dengan pra-penelitian yang dilakukan sebelum penelitian.

Hasil yang diamati berdasarkan proses fermentasi ini adalah timbulnya gelembung udara di dalam sampel serta aroma fermentasi seperti tape. Hal ini menandakan bahwa proses fermentasi berjalan dengan baik. Mekanisme proses fermentasi disajikan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Mekanisme reaksi fermentasi (Praputri dkk, 2018)

d. Pemurnian Bioetanol

Fermentan disaring menggunakan *vacuum filter* kemudian didistilasi. Tahap pemurnian ini bertujuan untuk memisahkan etanol hasil fermentasi dari komponen lain seperti air, sehingga diperoleh etanol yang murni. Distilat yang didapatkan sebanyak 93, 91, 92, 92, 91, 90 mL. Bioetanol dikumpulkan menjadi satu kemudian diambil secara acak untuk proses penyimpanan dan penambahan konsentrasi antioksidan. Sebelum disimpan, etanol hasil distilasi diukur pH dan juga kadarnya. pH etanol hasil sintesis adalah 6,51. Rentang pH yang tepat untuk bioetanol berdasarkan SNI 7390:2012 antara 6,5-9,0 sehingga pH yang didapatkan dari hasil destilasi ini telah memenuhi syarat SNI.

Kadar bioetanol diukur menggunakan alat alkoholmeter. Prinsip kerja alkoholmeter adalah perbedaan berat jenis campuran antara alkohol dengan air, dengan berdasar hukum archimedes. Hukum tersebut menjelaskan bahwa suspensi suatu fluida akan didorong oleh kekuatan yang sama dengan berat fluida yang dipindahkan. Semakin rendah massa jenis suatu zat, maka alkoholmeter akan lebih

jauh tenggelam. Berat jenis etanol lebih rendah daripada air. Etanol memiliki massa jenis sebesar 0,7893 g/ml, sedangkan air sebesar 1 g/ml. Komposisi etanol yang dihasilkan dari distilasi sebanding dengan gaya dorong ke atas dari alkoholmeter, jika kadar etanol semakin besar maka skala pada alkoholmeter juga akan semakin tinggi.

Kadar etanol hasil sintesis yang diukur menggunakan alkoholmeter adalah sebesar 47%. Kadar bioetanol yang sesuai SNI 7390:2012 adalah 99,5% (sebelum denaturasi) dan 94,0% (setelah denaturasi). Kadar etanol yang tinggi dapat diperoleh dari tahap distilasi berulang dan kadar etanol mengalami peningkatan dari 18% menjadi 95,40% setelah dilakukan proses distilasi sebanyak 7 kali [10]

e. Penyimpanan dan Pengujian Bioetanol Hasil Sintesis

Tahap penyimpanan dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui bagaimana perubahan kualitas bioetanol hasil sintesis. Berdasarkan uji pendahuluan, telah diketahui bahwa kadar dan pH bioetanol mulai berubah pada saat penyimpanan di atas 21 hari. Bioetanol sebanyak 50 mL ditambah dengan antioksidan TBHQ sebanyak 0,03; 0,05; 0,07; dan 0,1%. Proses penambahan konsentrasi antioksidan TBHQ ini bertujuan untuk menghambat proses perubahan struktur bioetanol menjadi asam karboksilat yang diakibatkan oleh oksidasi. Ada 2 hal yang menyebabkan oksidasi etanol, yaitu mikroorganisme pada ragi dan oksigen di dalam tempat penyimpanan etanol hasil sintesis yang menyebabkan etanol berubah menjadi asam karboksilat. Sebelum dilakukan proses penyimpanan, etanol hasil sintesis diuji organoleptik, pH, dan kadar etanol

(%). Berdasarkan uji organoleptik, kadar, dan pH, bioetanol hasil sintesis ini telah memenuhi standar etanol sesuai SNI 7390:2012 sedangkan untuk kadar belum terpenuhi karena masih ada kandungan air di dalamnya. Data hasil pengamatan ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data hasil pengujian sebelum penyimpanan

No.	Karakteristik	Hasil
1.	Organoleptik	Jernih tidak berwarna, berbau menyengat khas alkohol
2.	pH	6,51
3.	Kadar etanol %	47%

Bioetanol hasil sintesis disimpan di dalam botol tertutup dan disimpan selama 21 hari. Etanol hasil sintesis sebanyak 50 ml diambil secara acak dan dimasukkan ke dalam 5 botol penyimpanan yang berbeda. Masing-masing botol yang berisi etanol ditambah antioksidan berbagai konsentrasi yang berbeda yaitu 0; 0,03; 0,05; 0,07; dan 0,1% dan dilakukan replikasi sebanyak 2 kali.

Bioetanol yang telah disimpan kemudian diuji organoleptik, pH, dan kadarnya lagi untuk dibandingkan dengan data sebelum proses penyimpanan. Untuk uji organoleptik, bioetanol yang disimpan dengan penambahan antioksidan menjadi cenderung berwarna kekuningan sedangkan bioetanol tanpa antioksidan tetap jernih dan tidak berwarna. Antioksidan TBHQ menyebabkan warna kekuningan setelah proses penyimpanan. Hal ini berbanding terbalik dengan standar kualitas yang harus dimiliki oleh bioetanol sesuai SNI 7390:2012 yaitu jernih, terang, dan tidak ada endapan. Untuk hasil uji pH dan kadar etanol disajikan dalam Tabel 2 dan Tabel 3.

Tabel 2. pH etanol hasil sintesis setelah penyimpanan

Kadar antioksidan (%)	Replikasi	pH	Rata-rata	Penurunan pH
0	1	5,37	5,38	1,13
	2	5,39		
0,03	1	6,48	6,48	0,03
	2	6,48		
0,05	1	6,46	6,46	0,05
	2	6,47		
0,07	1	6,46	6,45	0,06
	2	6,45		
0,1	1	6,41	6,41	0,1
	2	6,41		

Tabel 3. Kadar etanol hasil sintesis setelah penyimpanan

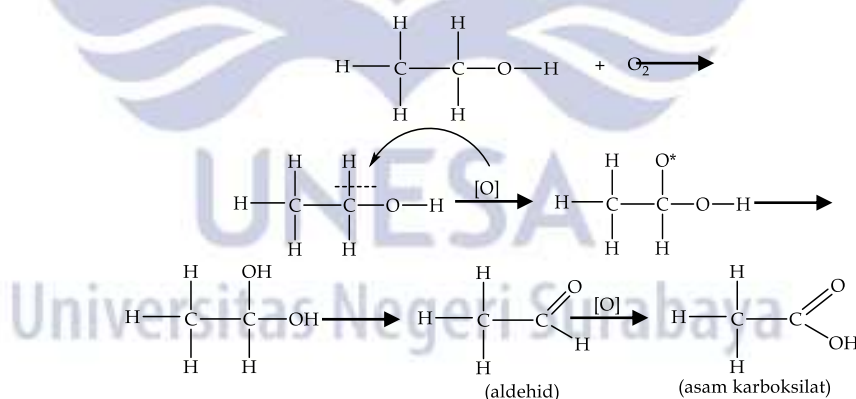
Kadar antioksidan (%)	Replikasi	Kadar etanol (%)	Rata-rata	Penurunan kadar
0	1	36	37%	10%
	2	38		
0,03	1	45	45%	2%
	2	45		
0,05	1	44	45%	2%
	2	46		
0,07	1	47	46,5%	0,5%
	2	46		
0,1	1	46	46%	1%
	2	46		

Berdasarkan data-data di atas, diketahui bahwa terdapat perbedaan antara sebelum dan sesudah penyimpanan. Nilai pH bioetanol sebelum dan setelah penyimpanan terjadi penurunan. Etanol yang disimpan tanpa ditambah antioksidan terjadi penurunan dari angka 6,51 menjadi 5,38. Hal ini diakibatkan karena adanya pengaruh kandungan asam karboksilat di dalamnya sehingga nilai pH turun. etanol hasil sintesis yang tidak ditambah antioksidan mengalami penurunan kadar etanol dari 47% menjadi 37%.

Etanol yang disimpan dengan penambahan konsentrasi antioksidan juga terjadi penurunan

kadar dan pH namun tidak signifikan. Etanol hasil sintesis yang ditambah antioksidan TBHQ sebanyak 0,03%; 0,05%; 0,07%; 0,1% berturut-turut mengalami penurunan kadar sebesar 2%; 2%; 0,5%; 1% dan penurunan pH sebesar 0,03; 0,05; 0,06; 0,1.

Etanol yang telah mengalami proses penyimpanan bereaksi dengan oksigen, baik oksigen radikal yang berasal dari udara bebas, panas matahari, dan dari kandungan air di dalamnya. Proses oksidasi ini menyebabkan struktur etanol berubah menjadi aldehid dan asam karboksilat jika teroksidasi lebih lanjut. Reaksi oksidasi etanol disajikan dalam Gambar 3.

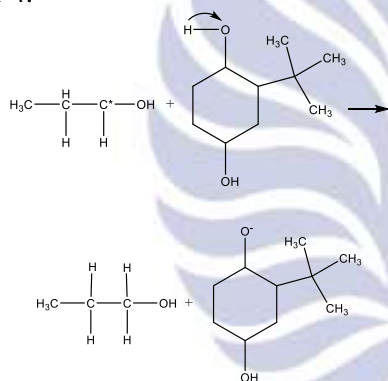
**Gambar 3.** Reaksi oksidasi etanol (Fessenden dan Fessenden, 1989)

Gambar 3 menjelaskan bahwa etanol yang bereaksi dengan oksigen dapat menyebabkan terputusnya atom H, sehingga menyebabkan atom O bersifat radikal. Atom O^* yang berikatan dengan atom C alfa menyebabkan terbentuknya dua gugus alkohol ($-\text{OH}$) pada struktur molekulnya. Adanya 2 gugus alkohol ($-\text{OH}$) dalam suatu struktur menyebabkan struktur

tersebut tidak stabil. Ketidakstabilan tersebut menyebabkan molekul alkohol akan melepaskan gugus H_2O dan membentuk aldehid. Aldehid dapat teroksidasi lebih lanjut menghasilkan asam asetat. Oksigen yang masuk ke dalam strukturnya akan berikatan dengan atom H yang tidak memiliki pasangan sehingga membentuk asam karboksilat. Proses tersebut yang dapat

menyebabkan nilai pH dan kadar bioetanol menjadi menurun setelah melalui penyimpanan.

Antioksidan TBHQ memiliki struktur fenol di dalamnya, sehingga dapat berfungsi sebagai penyumbang atom hidrogen pada reaksi radikal (R^*) dan mengubahnya menjadi bentuk yang lebih stabil, sehingga reaksi berantai akan terputus dan proses pembentukan aldehyd-asam karboksilat juga tidak terjadi. Kemampuannya dalam menghambat oksidasi dikarenakan adanya gugus alkil pada posisi meta, orto, atau para yang dapat meningkatkan densitas elektron pada gugus OH melalui efek induktif. Hal ini menyebabkan energi ikatan O-H menjadi kecil dan atom H akan mudah terlepas pada reaksi oksidasi etanol [6]. Radikal yang mendapat donor atom H tidak akan bereaksi dengan oksigen karena sudah stabil sehingga dapat mencegah terbentuknya aldehyd dan asam karboksilat. Mekanisme kerja antioksidan dalam menghambat oksidasi etanol disajikan dalam Gambar 4.



Gambar 4. Mekanisme kerja antioksidan (Hapsari dan Siti, 2014)

Untuk mengetahui pengaruh penambahan konsentrasi antioksidan TBHQ terhadap kadar etanol, dilakukan uji statistika menggunakan Uji *Kruskall-Wallis*. Uji *Kruskal-Wallis* merupakan uji non-parametrik yang bertujuan untuk menentukan ada/tidaknya perbedaan signifikan antara dua atau lebih kelompok variabel independen pada variabel dependen dengan skala data numerik (interval/rasio) dan skala ordinal. Hasil uji *Kruskall-Wallis* disajikan dalam Tabel 5.

Tabel 5. Uji Kruskal Wallis

Test Statistics ^{a,b}	
Chi-Square	7.441
Df	4
Asymp. Sig.	.114

Pada uji *Kruskall-Wallis* diketahui bahwa nilai signifikansi sebesar 0,114. Jika nilai signifikansi $<0,05$, maka H_0 ditolak dan H_1 diterima yang berarti bahwa terdapat pengaruh. Berdasarkan hasil uji tersebut, nilai signifikansi menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan signifikan antar berbagai variasi antioksidan TBHQ. Bioetanol hasil sintesis dapat disimpan dengan penambahan antioksidan TBHQ dengan kadar 0,03%.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa konsentrasi antioksidan TBHQ dapat menghambat proses oksidasi bioetanol hasil sintesis selama proses penyimpanan, namun tidak ada perbedaan yang signifikan antara berbagai variasi konsentrasi antioksidan TBHQ.

SARAN

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui cara mempertahankan kadar bioetanol singkong karet yang disimpan selama lebih dari 21 hari.

DAFTAR PUSTAKA

- Ernes, A. 2014. Optimasi Fermentasi Bagas Tebu oleh *Zymomonas Mobilis* CP4 (NRRL B-14023) untuk Produksi Bioetanol. *Jurnal AGRITECH (Vol. 34)*: hlm 247-256
- Hapsari, Mira Amalia dan Alice Pramashinta. 2013. Pembuatan Bioetanol Singkong Karet untuk Bahan Bakar Kompor Rumah Tangga sebagai Upaya Mempercepat Konversi Minyak Tanah ke Bahan Bakar Nabati. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*, Vol. 2, No. 2, hlm. 240-245
- Judoamidjojo, R. Mulyono. 1990. *Biokonversi*. Bogor: Dikti Pusat Antar Universitas Bioteknologi.
- Fessenden, R.J. and J.S. Fessenden. 1989. *Kimia Organik Dasar Edisi Ketiga*. Jilid 1. Terjemahan oleh A.H. Pudjaatmaka. Erlangga. Jakarta.
- Sherwin, E.R. 1990. Antioxidants for Vegetables Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53:430
- Hapsari, Shinta Budi dan Siti Tjahjani. 2014. Pengaruh Cahaya dan Antioksidan TBHQ terhadap Viskositas Biodiesel Minyak Biji Kapuk. *UNESA Journal of Chemistry* Vol 3. No. 1

7. Anggraini, Arum. 2007. *Pengaruh Jenis dan Konsentrasi Antioksidan terhadap Ketahanan Oksidasi Biodiesel dari Jarak Pagar (Jatropha Curcas, L.)*. Skripsi. Institut Pertanian Bogor.
8. Praputri, Elmi Sundari, Firdaus, dan Sofyan. 2018. Penggunaan Katalis Homogen dan Heterogen pada Proses Hidrolisis Pati Umbi Singkong Karet Menjadi Glukosa. *Jurnal Litbang Industri*, 105-110.
9. Irhamni, S Pandia, E Purba, W Hasan. 2017. Produksi Bioetanol dari Limbah Kulit Durian. *Jurnal Serambi Engineering 2 (volume 1)*, 75-84
10. Susilo & Yulianingsih. 2018. Pemurnian alkohol menggunakan proses detilasi-adsorpsi dengan penambahan zeolit sintesis 3 angstrom. *Jurnal keteknikan pertanian dan biosistem* Vol 6 No. 1

